ICS 67.100
CCS X 16

T/JAASS

团 体 标 准

T/JAASS XX—2022

液态乳和乳粉中 8 种拟除虫菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱—串联质谱法

Determination of eight pyrethroid pesticide residues in milk and milk powder gas chromatography-tandem mass spectrometry method

（征求意见稿）

2022－XX －XX 发布 2022－XX－XX 实施

江苏省农学会 发 布

目　　次

前言 II
1 范围 1
2 规范性引用文件 1
3 术语和定义 1
4 原理 1
5 试剂和材料 1
6 仪器和设备 2
7 分析步骤 2
8 结果计算和表述 4
9 准确度、精密度、灵敏度 4
附录 A（资料性）8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物中英文名称对照检索 5
附录 B（资料性）8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物的定量离子对、定性离子对和碰撞电压 6
附录 C（资料性）8 种菊酯类农药的总离子流色谱图 7

前　　言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则　第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由江苏省农学会提出并归口。

本文件起草单位：南京市产品质量监督检验院（南京市质量发展与先进技术应用研究院）、内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司。

本文件主要起草人：邬新兵、胡飞杰、顾慧丹、季凯、王飞轩。

本文件系首次发布。

液态乳和乳粉中 8 种拟除虫菊酯类农药的残留量的测定 气相色谱-串联质谱法

1 范围

本文件规定了液态乳和乳粉中溴氰菊酯、氰戊菊酯、氟氰戊菊酯、氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、甲氰菊酯和联苯菊酯残等8种农药残留量的气相色谱-串联质谱测定方法。

本文件适用于液态乳和乳粉中溴氰菊酯、氰戊菊酯、氟氰戊菊酯、氯氰菊酯、氟氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、甲氰菊酯和联苯菊酯残等8种农药残留量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法。

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

试样经乙腈溶液提取离心，上清液经固相萃取柱（去除脂质）净化，净化液经浓缩、定容、微孔滤膜过滤，气相色谱-串联质谱仪测定，内标法定量。

5 试剂和材料

除另有规定外，所有试剂均为分析纯纯，水为符合 GB/T 6682 规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈（CH_3CN，CAS 号：75-05-8）：色谱纯。
5.1.2 乙酸乙酯（$CH_3COOC_2H_5$，CAS 号：141-78-6）：色谱纯。
5.1.3 硫酸镁（$MgSO_4$，CAS 号：7487-88-9）：分析纯。
5.1.4 氯化钠（NaCl，CAS 号：7647-14-5）：分析纯。
5.1.5 柠檬酸钠（$Na_3C_6H_5O_7$，CAS 号：6132-04-3）：分析纯。
5.1.6 柠檬酸氢二钠（$C_6H_6Na_2O_7$，CAS 号：6132-05-4）：分析纯。

5.2 标准品

5.2.1 溴氰菊酯（Deltamethrin，CAS：52918-63-5），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.2 氰戊菊酯（Fenvalerate，CAS：51630-58-1），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.3 氟氰戊菊酯（Flucythrinate，CAS：70124-77-5），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.4 氯氰菊酯（Cypermethrin，CAS：52315-07-8），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.5 氟氯氰菊酯（Cyfluthrin，CAS：68359-37-5），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.6 高效氯氟氰菊酯（lambda-Cyhalothrin，CAS：91465-08-6），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.7 甲氰菊酯（Fenpropathrin，CAS：39515-41-8），标准物质：纯度≥98 %。
5.2.8 联苯菊酯（Bifenthrin，CAS：82657-04-3））,标准物质：纯度≥98 %。
5.2.9 环氧七氯 B（Heptachlor-epoxide B，CAS：1024-57-3），标准物质：纯度≥98 %。

5.3 标准溶液配制

5.3.1 标准储备液（1mg/mL）：准确称取 10 mg（精确至 0.1mg）各农药标准品，根据标准品的溶解性和测定的需要选丙酮溶解并定容至 10 mL，避光-18 ℃保存，有效期 6 个月。
5.3.2 混合标准溶液：吸取一定量的农药标准储备溶液于 10mL 容量瓶中，用乙酸乙酯定容至刻度。混合标准溶液避光 0 ℃～4 ℃保存，有效期 1 个月。
5.3.3 内标溶液：准确称取 10 mg 环氧七氯 B（精确至 0.1 mg）用乙酸乙酯溶解后转移至 10 mL 容量瓶中，定容混匀为内标储备液。内标储备溶液用乙酸乙酯稀释至 5 mg/L 为内标溶液。
5.3.4 基质混合标准工作溶液：空白基质溶液氮气吹干，加入 20 μL 内标溶液，加入 1 mL 相应质量浓度的混合标准溶液复溶，过微孔滤膜（5.4.3）。基质混合标准工作溶液应现用现配。

5.4 材料

5.4.1 固相萃取柱（去除脂质）：EMR-Lipid 增强型脂质去除产品，6 mL，600 mg 或等效柱。
5.4.2 陶瓷均质子：2 cm（长）×1 cm（外径）。
5.4.3 微孔滤膜(有机相)：13 mm×0.22 μm。
5.4.4 具盖离心管（聚乙烯，50 mL）
5.4.5 玻璃试管（5 mL）

6 仪器和设备

6.1 气相色谱-三重四级杆质谱联用仪：配有电子轰击源（EI）。
6.2 分析天平：感量 0.1 mg 和 0.01 g。
6.3 涡旋混合器。
6.4 微量移液器（量程为 20 μL、200 μL、1000 μL）。
6.5 氮吹仪：可控温。
6.6 离心机：转速不低于 5000 r/min。

7 分析步骤

7.1 试样提取与净化

7.1.1 乳、发酵乳和风味发酵乳等液态乳制品

称取 5 g（精确至 0.01 g）混匀的试样，置于 50 mL 离心管中，加入 10mL 乙腈溶液（5.1.1）和 1 粒陶瓷均质子，涡旋（2000 r/m）2 min，加入 4 g 硫酸镁（5.1.3）、1 g 氯化钠（5.1.4）、1 g 柠檬酸钠（5.1.5）、0.5 g 柠檬酸氢二钠（5.1.6），剧烈震荡 3 min 后 5000 r/min 离心 5 min。取 4 mL 上清液，加入 1 mL 去离子水混合均匀，过 Captiva EMR-Lipid 柱（5.4.1）净化，收集滤液于玻璃管中氮气吹干。残渣中加入 20 μL 的环氧七氯（5 μg/mL）内标溶液，用 1 mL 乙酸乙酯复溶，过微孔滤膜（5.4.3）至进样瓶，待测。

7.1.2 乳粉和粉状乳制品

称取 5 g（精确至 0.01 g）混匀的试样，置于 50 mL 离心管中，加入 10 mL 去离子水，涡旋 1min 混合均匀，后续处理步骤同液态乳制品的前处理过程 7.1.1。

7.2 气相色谱-质谱/质谱测定

7.2.1 气相色谱条件

a) 色谱柱：5 %苯基-甲基聚硅氧烷毛细管色谱柱（柱长 30 m，内径 0.25 mm，膜厚 0.25 μm），或性能相当者；
b) 色谱柱温度：60 ℃保持 1 min，然后以 40 ℃/min 程序升温至 170 ℃，再以 10 ℃/min 升温至 310 ℃，保持 3 min；
c) 载气：氦气，纯度≥99.999 %，流速 1.0 mL/min；
d) 进样口温度：280℃；
e) 进样量：1 μL；
f) 进样方式：脉冲不分流。

7.2.2 质谱条件

a) 电子轰击源：70eV；
b) 离子源温度：280℃；
c) 传输线温度：280℃；
d) 溶剂延迟：3 min；
e) 质谱扫描方式：多反应监测（MRM），每种农药分别选择一对定量离子，一对定性离子。每种农药的保留时间、定量离子对、定性离子对和碰撞电压，参见附录 A。

7.2.3 定性测定

按照上述条件测定试样和建立标准工作曲线，如果试样中化合物质量色谱峰的保留时间与标准溶液的保留时间相比中允许偏差±2.5%之内；待测化合物定性离子对的重构离子色谱峰的信噪比大于或等于 3（S/N≥3），定量离子对的重构离子色谱峰的信噪比大于或等于 10（S/N≥10）；定性离子对的相对丰度与浓度相当的标准溶液相比，相对丰度偏差不超过表 1 的规定，则可判断试样中存在相应的目标化合物。参考保留时间见附录 B。

表 1 定性时相对离子丰度的最大允许偏差

相对离子丰度	>50%	>20%~50%	>10%~20%	≤10%
允许相对偏差	±20%	±25%	±30%	±50%

7.2.4 定量测定

本方法采用内标法单离子定量测定。内标物为环氧七氯。为减少基质的影响，定量用标准溶液应采用基质混合标准工作溶液。标准溶液的浓度应与待测化合物的浓度相近。

7.3 空白试验

不称取试样，按7.1的步骤做空白实验。

7.4 平行试验

按以上步骤对同一试样进行平行试验测定。

8 结果计算和表述

试样中各农药残留量以X计，数值以毫克每千克（mg/kg）表示，内标法按照公式（1）计算。

$$X = C_s \times \frac{A}{A_s} \times \frac{C_i}{C_{si}} \times \frac{A_{si}}{A_i} \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \quad \text{……（1）}$$

式中：

X — 试样中被测物残留量，单位为毫克每千克（mg/kg）；

C_s — 基质标准工作溶液中被测物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

A — 试样溶液中被测物的色谱峰面积；

A_s — 基质标准工作溶液中被测物的色谱峰面积；

C_i — 试样溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

C_{si} — 基质标准工作溶液中内标物的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

A_{si} — 基质标准工作溶液中内标物的色谱峰面积；

A_i — 试样溶液中内标物的色谱峰面积；

V — 样液最终定容体积，单位为毫升（mL）；

m — 试样溶液所代表试样的质量，单位为克（g）。

计算结果应扣除空白值，测定结果用平行测定的算术平均值表示，保留两位有效数字。

9 准确度、精密度、灵敏度

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均值的 10%。

本方法中被测组分的添加浓度在 0.005 mg/kg~0.1 mg/kg（称样量 5 g）时，回收率均为 75.0 %~115.0 %。

本标准液态乳和乳粉的检出限均为0.002 mg/kg；液态乳和乳粉的定量限均为0.005 mg/kg。

附 录 A
（资料性）
8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物中英文名称对照检索

表 A 8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物中英文名称对照检索

序号	中文名称	英文名称	CAS 号	化学式
1	溴氰菊酯	Deltamethrin	52918-63-5	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$
2	氰戊菊酯（I）	Fenvalerate（I）	51630-58-1	$C_{25}H_{22}ClNO_3$
	氰戊菊酯（II）	Fenvalerate（II）		
3	氟氰戊菊酯（I）	Flucythrinate（I）	70124-77-5	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$
	氟氰戊菊酯（II）	Flucythrinate（II）		
4	氯氰菊酯（I）	Cypermethrin（I）	52315-07-8	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
	氯氰菊酯（II）	Cypermethrin（II）		
	氯氰菊酯（III）	Cypermethrin（III）		
	氯氰菊酯（IV）	Cypermethrin（IV）		
5	氟氯氰菊酯（I）	Cyfluthrin（I）	68359-37-5	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$
	氟氯氰菊酯（II）	Cyfluthrin（II）		
	氟氯氰菊酯（III）	Cyfluthrin（III）		
	氟氯氰菊酯（IV）	Cyfluthrin（IV）		
6	高效氯氟氰菊酯（I）	Lambda-Cyhalothrin（I）	91465-08-6	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$
	高效氯氟氰菊酯（II）	Lambda-Cyhalothrin（II）		
7	甲氰菊酯	Fenpropathrin	39515-41-8	$C_{22}H_{23}NO_3$
8	联苯菊酯	Bifenthrin	82657-04-3	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$
9	环氧七氯 B	Heptachlor-epoxide B	1024-57-3	$C_{12}H_{14}O_5$

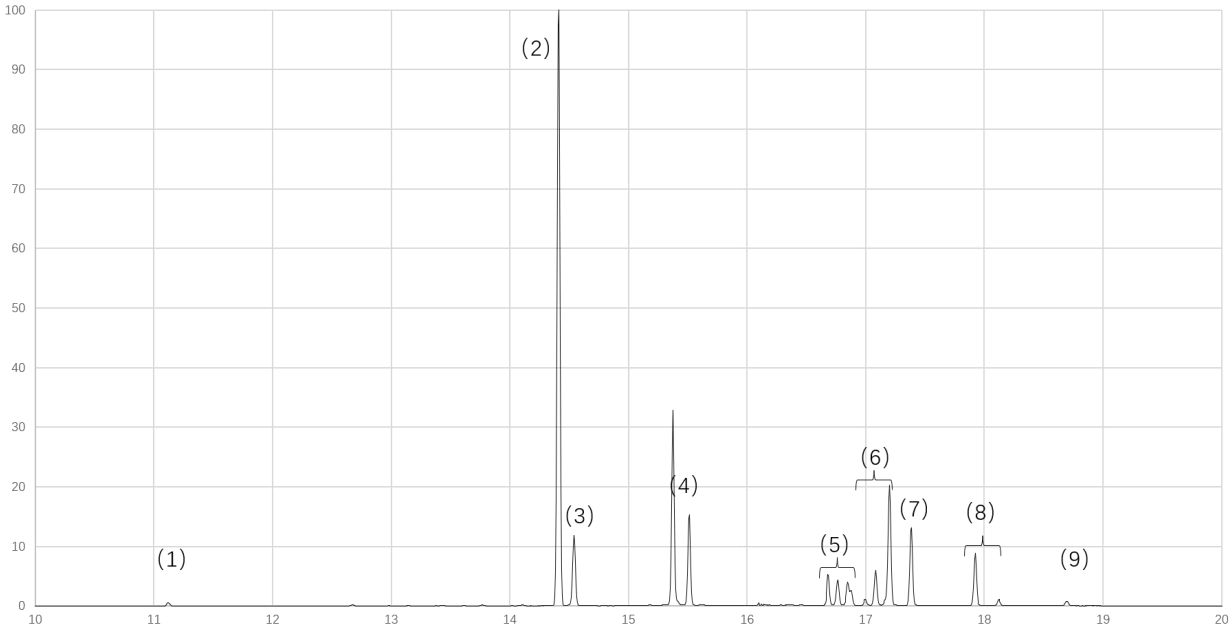
附 录 B
（资料性）
8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物的定量离子对、定性离子对和碰撞电压

表 B　8 种拟除虫菊酯类农药及其代谢物的定量离子对、定性离子对和碰撞电压

序号	中文名称	定量离子对	碰撞电压 V	定性离子对	碰撞电压 V
1	溴氰菊酯	252.9-93.0	15	250.7-172.0	5
2	氰戊菊酯-1	167.0-125.1	5	224.9-119.0	15
	氰戊菊酯-2	167.0-125.1	5	224.9-119.0	15
3	氟氰戊菊酯-1	156.9-107.1	15	198.9-157.0	10
	氟氰戊菊酯-2	156.9-107.1	15	198.9-157.0	10
4	氯氰菊酯-1	163.0-91.0	10	163.0-127.0	5
	氯氰菊酯-2	163.0-91.0	10	163.0-127.0	5
	氯氰菊酯-3	163.0-91.0	10	163.0-127.0	5
	氯氰菊酯-4	163.0-91.0	10	163.0-127.0	5
5	氟氯氰菊酯-1	226.0-206.0	15	198.9-170.1	25
	氟氯氰菊酯-2	226.0-206.0	15	198.9-170.1	25
	氟氯氰菊酯-3	226.0-206.0	15	198.9-170.1	25
	氟氯氰菊酯-4	226.0-206.0	15	198.9-170.1	25
6	高效氯氟氰菊酯-1	197.0-141.0	10	197.0-161.0	5
	高效氯氟氰菊酯-2	197.0-141.0	10	197.0-161.0	5
7	甲氰菊酯	207.9-181.0	5	264.9-210.0	10
8	联苯菊酯	181.2-165.2	25	181.2-166.2	10
9	环氧七氯 B	352.8-262.9	15	354.8-264.9	15

附 录 C
（资料性）
8 种菊酯类农药的总离子流色谱图

图 C　8 种菊酯类农药的总离子流色谱图
8 种菊酯类农药的总离子流色谱图



注：

(1) 环氧七氯
(2) 联苯菊酯
(3) 甲氰菊酯
(4) 高效氯氟氰菊酯
(5) 氟氯氰菊酯
(6) 氯氰菊酯
(7) 氟氰戊菊酯
(8) 氰戊菊酯
(9) 溴氰菊酯